

**TRANSLATOR'S DECLARATION**

I, Nobue Kanaka, state:

that I am thoroughly familiar with both the Japanese and English languages; and

that the attached document represents a true English translation of the BUDGET PROPOSAL drafted by Mr. Nitta, one of the inventors of the application SN 09/987,718, on November 1, 2000.

June 26, 2003  
Date

Nobue Kanaka  
Translator

ATTACHMENT B

# BUDGET PROPOSAL

Approval No. 13 TOOHSAI No. 947

Checked by: Chairman	President	Vice-president	Senior Executive Managing Director	Department Manager, Controlling	Department Manager, Marketing	Department Manager, Manufacturing	Department Manager, Process Equipment Manufacturing	Approved by: Department Manager, Research and Development	Executive Managing Director	
Nakane	Yokota	Toda	Uchida			Aoyama	Nakayama	Nakayama	Furuya	
Department Manager, Research and Development					Manager, Intellectual Property Division	Conclusion	November 15, 2000			
							Approved	Approved with proviso	Suspension	Rejected
Nakayama					Moroishi					
Received	November 10, 2000	Manager, General Affairs Division		Received by	Approver's Additional Comments					
Drafting Division	Advanced Material Development Div. 1	Kaihatsu	Mizuki	Nakamura						
		Applicant		Drafter						
Drafted	November 1, 2000 No. 12-207	Komano		Nitta						

## Regarding Domestic Patent Application

Regarding a KrF positive-working resist, an organic amine and a divinyl ether (crosslinker) are effective in the materials targeting H.T. phase-shift mask and thermal shrinkage and it is respectfully applied for managerial approval to file an application of a patent so as to be assured of a right relative to the resist using these materials.

### Particulars:

Applicant: TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.

Inventors: Kazuyuki NITTA, Satoshi SHIMATANI and Kazufumi SATO

Title of the Invention: A method for resist hole pattern formation

Estimate Cost: Around 350000 yen (at filing), Around 350000 to 800000 yen (after Request for Examination)

Documents annexed: Outline of the Invention 1 copy

## 新規特許出願概略

### 1. 発明の名称（仮称）：

レジストホールパターン形成方法

### 2. 特許請求の範囲（案）：

- ①（Ⅰ）基板上にポジ型レジスト組成物を塗布し乾燥してレジスト膜を設ける工程、  
（Ⅱ）ハーフトーン位相シフトマスクを介して上記レジスト膜を露光する工程、  
（Ⅲ）露光後のレジスト膜を加熱処理する工程、次いで  
（Ⅳ）該レジスト膜をアルカリ現像してレジストホールパターンを形成する工程、  
（Ⅴ）このレジストパターンを加熱してフローさせることにより、レジストパターンサイズを現像直後のサイズより縮小させる工程からなるレジストホールパターンを形成する方法において、上記ポジ型レジスト組成物が（Ａ）（a-1）フェノール性水酸基又はカルボキシル基の水素原子が酸解離性基で置換された単位と（a-2）ヒドロキシスチレン単位を含む重合体からなる基材樹脂成分；  
（Ｂ）放射線の照射により酸を発生する化合物；  
（Ｃ）レジスト膜を形成する露光前の加熱により（Ａ）成分と架橋可能なジビニルエーテル化合物；及び  
（Ｄ）有機アミンからなる化学増幅型ポジ型レジスト組成物であることを特徴とするレジストホールパターン形成方法。
- ②（Ｃ）成分及び（Ｄ）成分の含有量がそれぞれ（Ａ）１００質量部に対し、（Ｃ）成分０．１～２５質量部、（Ｄ）成分０．０１～１質量部である請求項①記載のレジストホールパターン形成方法。
- ③単位温度当たりの寸法変化量が１０nm/℃以下のレジストホールパターンを形成させる請求項①又は②記載のレジストホールパターン形成方法。
- ④基板とレジスト膜の間に有機又は無機の反射防止膜を設けてなる請求項①乃至③のいずれか１項記載のレジストホールパターン形成方法。

### 3. 従来の技術と本発明の目的

本発明は、ハーフトーン位相シフトマスクを用い、かつサーマルフロープロセスにてレジストホールパターンを形成する方法に関する。

位相シフト法は、マスクに光の位相を変換するための透明物質の薄膜（シフター）を局所的に形成し、シフターを通過し位相の変換された光とシフターを通過しない位相の変換されていない光の干渉を利用して解像力を向上される手法として知られている（「Gビット時代へのリソグラフィ技術」の第３章第３節位相シフト法，株式会社リアライズ社発行）。各種の位相シフトマスクが提案されているが、中でもハーフトーン位相シフトマスクが実デバイス適用に有力である（同文献第５章第２節位相

シフトマスク)。

このハーフトーン位相シフトマスクを用いたレジストホールパターンの形成方法は、解像度、焦点深度幅特性を向上させる利点はあるものの、特開平11-15151号公報に指摘されているように、メインパターン周辺にサイドローブと呼ばれる光のサブパターンを生じるため、これに起因する凹状のディンプルがレジストホール周辺に生じるという問題がある。

他方、近年サーマルフロープロセスと称される、露光、露光後加熱、アリカリ現像の通常のリソグラフィーを経てレジストパターンを形成した後、レジストパターンを加熱によりフローさせ、現像後のレジストパターンサイズより微細化したレジストパターンを形成することにより、半導体素子の微細化を一段を進めるプロセスがある(特開2000-188250号公報)。

該サーマルフロープロセスは既存のレジスト材料を用いて微細化を行えるために高額な投資を必要とすることなく微細化が行えるという長所がある。しかしながら、現像後のレジストパターンを熱でフローさせ、レジストパターンサイズを小さくする際に温度におけるレジストパターンサイズの変化量を厳しくコントロールする必要がある。これまで提案されている化学増幅型レジストでは、このようなサーマルフロープロセスにおける特性を満足するものは得られていない。

ましてや、ハーフトーン位相シフトマスクを用いたサーマルフロープロセスを用いたレジストホールパターンの形成方法において、このようなディンプルの抑制とレジストパターンの変化量をコントロールした化学増幅型レジストは報告さえされていない。

従って、本発明においては、ハーフトーン位相シフトマスクプロセスに見られるディンプルの発生を抑制でき、かつサーマルフロープロセスに適合した温度当たりのレジストパターンサイズの変化量が小さいポジ型レジスト組成物を開発することにより、レジストホールパターンの形成方法を提供することを目的とする。

#### 4. 目的達成のための手段

(A) (a-1)フェノール性水酸基又はカルボキシル基の水素原子が酸解離性基で置換された単位と(a-2)ヒドロキシスチレン単位を含む重合体からなる基材樹脂成分；

(B) 放射線の照射により酸を発生する化合物；

(C) レジスト層を形成する露光前の加熱により(A)成分と架橋可能なジビニルエーテル化合物；及び(D)有機アミンからなる化学増幅型ポジ型レジスト組成物を用いることにより本発明の目的を達成した。

(特願2000-264529号発明よりカルボン酸成分を除くことによりその目的を達成した。)

## 5. 発明特定事項の説明

当社出願特願2000-264529号明細書において、カルボン酸成分を除くこと以外は同じのため詳細は省略。

カルボン酸成分を除き(C)及び(D)成分を併用することにより、ディンプルの発生が抑制でき、かつサーマルフロー工程で温度当りのレジストパターンサイズの変化量が小さいという優れた効果を奏する。これはレジスト表面の酸解離性溶解抑制基の解離が抑制されるためではないかと推測される。

なお、本発明方法におけるレジストパターンサイズの変化量は15nm/℃以下、好ましくは10nm/℃以下、より好ましくは、5nm/℃以下である。

(C)及び(D)成分の効果的な配合量は、それぞれ(A)100質量部に対し、(C)成分0.1~25質量部、好ましくは、1~15質量部、(D)成分0.01~1質量部、好ましくは、0.05~0.7質量部である。

### (A)成分について

具体的には、次のようなものが挙げられる。

- ・水酸基の水素原子の10~60モル%が1-エトキシエチル基で置換されたポリヒドロキシスチレン。
- ・水酸基の水素原子の10~60モル%がtert-ブトキシカルボニル基で置換されたポリヒドロキシスチレン。
- ・水酸基の水素原子の10~60モル%がtert-ブトキシカルボニルメチル基で置換されたポリヒドロキシスチレン。
- ・水酸基の水素原子の10~60モル%がtert-ブチル基で置換されたポリヒドロキシスチレン。
- ・水酸基の水素原子の10~60モル%がテトラヒドロピラニル基で置換されたポリヒドロキシスチレン
- ・水酸基の水素原子の10~60モル%がテトラフラニル基で置換されたポリヒドロキシスチレンなどが挙げられる。
- ・水酸基の水素原子がtert-ブトキシカルボニル基で置換されたヒドロキシスチレン単位10~49%、水酸基の水素原子が1-エトキシエチル基で置換されたヒドロキシスチレン単位10~49%及びヒドロキシスチレン単位2~80%の共重合体。
- ・水酸基の水素原子がtert-ブチル基で置換されたヒドロキシスチレン単位10~49%、水酸基の水素原子が1-エトキシエチル基で置換されたヒドロキシスチレン単位10~49%及びヒドロキシスチレン単位2~80%の共重合体。
- ・水酸基の水素原子がテトラヒドロピラニル基で置換されたヒドロキシスチレン単位10~49%、水酸基の水素原子が1-エトキシエチル基で置換されたヒドロキシスチレン単位10~49%及びヒドロキシスチレン単位2~80%の共重合体。

・カルボキシル基の水素原子がtert-ブチル基で置換された(メタ)アクリル酸エステル単位2～30モル%とヒドロキシスチレン単位40～80モル%とスチレン単位10～40モル%を含む重合体。

・カルボキシル基の水素原子が1-エチルシクロヘキシル基で置換された(メタ)アクリル酸エステル単位2～30モル%とヒドロキシスチレン単位40～80モル%とスチレン単位10～40モル%を含む重合体。

このような重合体の重量平均分子量としては、一般に2000～50000、好ましくは5000～25000である。

(B) 成分について

放射線の照射により酸を発生する化合物としては、ジアゾメタン系酸発生剤、炭素数1～15のアルキルスルホン酸をアニオンとするオニウム塩が好ましい。

(C) 成分について

具体的には、

エチレングリコールジビニルエーテル、

トリエチレングリコールジビニルエーテル、

1, 3-ブタンジオールジビニルエーテル、

テトラメチレングリコールジビニルエーテル、

ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、

トリメチロールプロパントリビニルエーテル、

トリメチロールエタントリビニルエーテル、

ヘキサンジオールジビニルエーテル、

1, 4-シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、

テトラエチレングリコールジビニルエーテル、

ペンタエリスリトールジビニルエーテル、

ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、

シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテルなどが挙げられる。

(D) 成分について

ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリブタノールアミンなどのアルカノールアミンなどのアルカノールアミンがディンプルを良好に抑制できることから好ましい。

本発明のレジストホールパターン形成方法は、

- (I) 基板上にポジ型レジスト組成物を塗布し乾燥してレジスト膜を設ける工程、
- (II) ハーフトーン位相シフトマスクを介して上記レジスト膜を露光する工程、
- (III) 露光後のレジスト膜を加熱処理する工程、次いで
- (IV) 該レジスト膜をアルカリ現像してレジストホールパターンを形成する工程、

(V) このレジストパターンを加熱してフローさせることにより、レジストパターンサイズを現像直後のサイズより縮小させる工程からなる。

これらの工程は何れも通常行われている工程で良い。一般に (I) 工程における塗布は回転塗布法が用いられ、乾燥温度は  $80 \sim 150^{\circ}\text{C}$  で  $30 \sim 120$  秒間である。

(III) 工程における加熱処理は、ホットプレート上で  $90 \sim 150^{\circ}\text{C}$  で  $30 \sim 120$  秒間である。

(V) 工程における加熱処理はホットプレート上で  $110 \sim 180^{\circ}\text{C}$  で  $30 \sim 180$  秒間である。

本発明においては、基板とレジスト膜の間に有機又は無機の反射防止膜を介在させると解像性が一段と向上するし、基板上に設けられた各種薄膜 ( $\text{SiN}$ ,  $\text{TiN}$ , BPSG など) の影響を受け不良なレジストパターン形状となる基板依存性がなくなるので好ましい。

有機反射防止膜としては、SWK シリーズ (東京応化工業社製)、DUV シリーズ (ブリュウワサイエンス社製)、AR シリーズ (シップレー社製) などがあり、無機反射防止膜としては、 $\text{SiON}$  などがある。

## 6. 実施例及び比較例

なお、ポジ型レジスト組成物の諸物性は次のようにして求めた。

### (1) 感度：

調製したレジスト組成物をスピナーを用いて反射防止膜 SWK-EX2 (東京応化工業株式会社製) が  $0.12 \mu\text{m}$  の膜厚に設けられたシリコンウェーハ上に塗布し、これをホットプレート上で  $90^{\circ}\text{C}$ 、 $90$  秒間乾燥して膜厚  $0.5 \mu\text{m}$  のレジスト膜を得た。この膜に縮小投影露光装置 FPA-3000EX3 (キャノン社製) を用いて、ハーフトーン位相シフトマスクを介して KrF エキシマレーザーを  $1 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  ずつドーズ量を加え露光したのち、 $110^{\circ}\text{C}$ 、 $90$  秒間の PEB (POST EXPOSURE BAKE) を行い、 $2.38 \text{ wt}\%$  テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で  $23^{\circ}\text{C}$  にて  $60$  秒間現像し、 $30$  秒間水洗して乾燥したとき、現像後の露光部の膜厚が  $0$  となる最小露光時間を感度として  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  (エネルギー量) 単位で測定した。

### (2) レジストパターン形状：

上記 (1) と同様の操作により得られた口径  $0.25 \mu\text{m}$  のレジストホールパターンを SEM (走査型電子顕微鏡) により、観察し、その形状及びディンプルの発生の有無を評価した。基板底部まで垂直なホールパターンを A、基板底部が細くなっている形状を B として評価した。

### (3) 解像度：

上記 (1) と同様の操作により得られたレジストホールパターンの限界解像度を調た。

#### (4) サーマルフロー特性：

上記(1)と同様の操作により得られた口径0.20  $\mu\text{m}$ のレジストホールパターンを加熱し、0.15  $\mu\text{m}$ まで細くした。そして形成された0.15  $\mu\text{m}$ のレジストパターンのフローレート(1℃当たりのレジストパターンサイズの変化量)をnm/℃であらわし、5 nm/℃以下を◎、5を超え15 nm/℃以下を○、15 nm/℃を超える場合を×として評価した。

#### 実施例1

(A1) 水酸基の水素原子の39モル%が1-エトキシエチル基で置換された重量平均分子量10,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン

75重量部

(A2) 水酸基の水素原子の36モル%がtert-ブトキシカルボニル基で置換された重量平均分子量10,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン

25重量部

ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン

5重量部

シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル

5重量部

トリエタノールアミン

0.2重量部

フッ素シリコン系の界面活性剤

0.05重量部

をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート490重量部に溶解したのち、このものを孔径0.2  $\mu\text{m}$ のメンブランフィルターを用いてろ過し、ポジ型レジスト組成物を調製した。

このものについての上記特性を評価した結果を第1表に示す。

#### 実施例2

実施例1において、(A2)成分を用いず(A1)成分100重量部とした以外は実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製し、次いで上記特性を評価した。その結果を第1表に示す。

#### 実施例3

実施例1において、(A1)と(A2)成分を次のように代えた実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製し、次いで上記特性を評価した。その結果を第1表



に示す。

(A 1) 水酸基の水素原子の 39 モル%が 1-エトキシエチル基で置換された重量平均分子量 10,000、分散度 1.2 のポリヒドロキシスチレン

70 重量部

(A 3) 水酸基の水素原子の 30 モル%がテトラヒドロピラニル基で置換された重量平均分子量 10,000、分散度 1.2 のポリヒドロキシスチレン

30 重量部

#### 実施例 4

実施例 1 において、(A 1) と (A 2) 成分を次のように代えた実施例 1 と同様に、ポジ型レジスト組成物を調製し、次いで上記特性を評価した。その結果を第 1 表に示す。

(A 1) 水酸基の水素原子の 39 モル%が 1-エトキシエチル基で置換された重量平均分子量 10,000、分散度 1.2 のポリヒドロキシスチレン

75 重量部

(A 3) 水酸基の水素原子の 30 モル%が tert-ブチル基で置換された重量平均分子量 10,000、分散度 1.2 のポリヒドロキシスチレン

25 重量部

#### 実施例 5

実施例 1 において、(A 1) と (A 2) 成分を次のように代えた実施例 1 と同様に、ポジ型レジスト組成物を調製し、次いで上記特性を評価した。その結果を第 1 表に示す。

重量平均分子量 10,000 のヒドロキシスチレン 65 モル%とスチレン 20 モル%と tert-ブチルアクリレート 15 モル%の共重合体

60 重量部

重量平均分子量 10,000 のヒドロキシスチレン 75 モル%とスチレン 20 モル%と tert-ブチルアクリレート 5 モル%の共重合体

40 重量部

#### 実施例 6

実施例 1 において、トリエタノールアミンを同量のトリエチルブチルアミンに代え、さらにシクロヘキサンジメタノールジビニルエーテルを 2.5 質量部に代えた実施例 1 と同様に、ポジ型レジスト組成物を調製し、次いで上記特性を評価した。その結果を第 1 表に示す。

比較例 1 (カルボン酸入り)

実施例 1 において、サリチル酸を 0.2 質量部添加した以外は、実施例 1 と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製し、次いで上記特性を評価した。その結果を第 1 表に示す。

#### 比較例 2 (ジビニルエーテルナシ)

実施例 1 において、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテルを省いた以外は実施例 1 と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製し、次いで上記特性を評価した。その結果を第 1 表に示す。

表 1

実施例 ／比較例	感 度 (mJ / c m <sup>2</sup> )	レジストパ ターン形状	ディンプルの 有無	解像度 (μm)	サーマル フロー
実施例 1	40	A	無	0.18	◎
実施例 2	35	A	無	0.17	○
実施例 3	42	A	無	0.18	◎
実施例 4	44	A	無	0.18	◎
実施例 5	30	A	無	0.18	◎
実施例 6	37	B	少し有るが 支障ない程度	0.18	○
比較例 1	42	A	有	0.18	◎
比較例 2	35	A	無	0.18	×

以上